# METHOD FOR PRODUCING OPTICALT RANSMISSION BODY CONSISTING OF SYNTHETIC RESIN

Publication number: JP61130904 Publication date: 1986-06-18

Inventor: OTSUKA YASUJI; KOIKE YASUHIRO; MAEDA KOICHI;

TAKIGAWA AKIO; AOKI YUICHI; TAGO IKUO; YOSHIDA

MOTOAKI

Applicant:

NIPPON SHEET GLASS CO LTD; OTSUKA YASUJI

Classification:

- international:

C08F2/02; G02B3/00; G02B6/00; C08F2/02; G02B3/00;

G02B6/00; (IPC1-7): C08F2/02; G02B6/00; G02B6/18

- european:

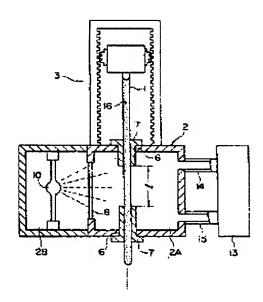
Application number: JP19840252880 19841130 Priority number(s): JP19840252880 19841130

Report a data error here

#### Abstract of JP61130904

PURPOSE:To obtain a uniform refractive index distribution over the entire part of a diameter by filling a monomer mixture composed of plural kinds having different polymer refractive indices and reactivity ratios into a prescribed vessel, heating the mixture to a specific temp, and polymerizing the mixture from the outside layer thereof toward the inside in the vessel. CONSTITUTION: The monomer mixture composed of such plural kinds as to attain >=1.1 or <=1/1.1 value of the formula when the reactivity ratio of an optional monomer Mi with respect to a monomer Mj in plural kinds of monomers having the different polymer refractive indices is designated as Rij, the reactivity ratijo of the monomer Mj with respect to the monomer Mi as Rji and themixing molar ratio of the monomers Mi and Mj as (Mi/Mj)m is filled into a polymerizing tube 1 and the temp. to be applied to the tube 1 is made >=50 deg.C, more preferably <=150 deg.C. The heating is progressively executed from one end of the tube 1. The copolymer contg. much monmer having the high monomer reactivity ratio is formed from near the inside wall of the tube 1 when the temp. of the polymerization system is increased by which the formation of the uniform refractive index gradient from the periphery toward the center of the tube is made possible. The copolymer is further thermally stretched and is made into a fiber, by which the optical near parabolic fiber having large NA is obted.

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Ni}}{\text{Nj}})\text{m+/}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Nj}})\text{m+Rji}}$$



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### ⑩日本国特許庁(JP)

#### ① 特許出願公開

### 母 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-130904

Mint Cl.

識別記号

庁内整理番号

昭和61年(1986)6月18日 ④公開

G 02 B C 08 F G 02 B 6/00 2/02 6/18 U-7370-2H 7102-4 J 7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

会発明の名称

合成樹脂光伝送体を製造する方法

创特 昭59-252880

会出 昭59(1984)11月30日

砂発 眀 者 ⑦発 眀 者

大 塚 保 治

東京都杉並区高井戸東3-23-13

⑫発 明 者

小 池 博 康 Ħ 浩

東京都目黑区中根2-15-24

砂発 明 考 前

西宮市仁川町 2 - 2 - 1 - 405 童

仍発 眲 老 淹 Ж 雄 西宫市仁川町2-2-1-202

眀 者

木 裕 Œ 7 音 西宮市段上町6-18-11 西宮市段上町6-18-11

砂発 眀 者 吉. 田

度 元 昭

创出 人 日本板硝子株式会社

川西市湯山台2-44-9 大阪市東区道修町4丁目8番地

**犯出** 酣 人 大 塚 保 治 東京都杉並区高井戸東3-23-13

少代 理 人 弁理士 大野 精市

/ 発明の名称

合成簡節光伝送体を製造する方法

- 2 符許請求の範囲
  - ① 重合体屈折率の異なる複数種の単量体において 任意の単量体 Mi の単量体 Mi 化対する反応性比 をRij、単量体とjの単量体とiに対する皮膚性比 を Rjiとし、単量体 Mi と Nj の混合モル比を (Ni/Nj)mとすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})m+/}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})m+\text{Rji}}$$

の位が 1.1 以上であるか又は 1/1.1 以下になる ような複数限の単量体混合物を所定の容器に充填 し、前記容器を40℃ 以上に加熱することにより・ 容器中の混合物の外層から内部に向けて重合反応 を進めることを特徴とする合成樹脂光伝送体を製 澄する方法。

- (2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、使 用する容器として単量体混合物の中で最も単景体 反応性比の高い、すなわち単量体促合物の最も外 層において多く重合する単量体 Mk の重合体と同 一又は異和性の良いものとすることを特徴とする 合成樹脂光伝送体の製造方法。
- 特許額求の範囲第1項記載の方法において、加 無は前記容器の一端側から厳盗的に行なうことを 特徴とする合成樹脂光伝送体の製造方法。
- 3. 発明の静細な説明
  - (発明の技術分野)

本発明は合成朝脂の屈折率分布型光伝送体を製 逸する方法に関する。

(発明の技術的背景)

屈折率分布型光伝送体は周知のように光軸と底 交する方向に中心から周辺に向けて屈折率が次第 に変化する分布をもつ透明体から成り、ロッド状 のレンズ、光伝送ファイバ等として広く使用され ている。

上記の自己集束性光伝送体は、中心軸上の屈折

事を No, A を定数として中心軸から X の距離における屈折率 N が

の式で扱わされる分布をもつ。

そして定数 A が正のとき上記伝送体は凸レンズ 作用を有し、 A が食の場合には凹レンズ作用を有 する。

また中心近傍において(1) 式の A > 0 の囲折率分 布を有し、それよりも外周側において次第に外側 に向けて屈折率が増加しているような分布をもつ 屈折率分布型光伝送体も掻寒されている。

#### (従来技術の説明)

このような屈折率分布型の光伝送体を合成樹脂で製造する代表的な方法として、重合体屈折率と単量体反応性比が互いに異なる複数の単量体の混合物を所定の容器に充填し、容器の外側から光を照射して容器の混合物の外側より徐々に重合反応を進めて単量体ユニットの共重合体分布すなわち屈折率分布を形成させる方法がある。

以下に従来技術を詳しく説明する。

ここで

$$\frac{\text{Rij}\left(\frac{\text{Ki}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}+/}}{\left(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}\right)_{\text{m}}+\text{Rji}} = Q \qquad (5)$$

とおくと、 Q > / であれば常に下配(6)式が成立する。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_{p} > (\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_{m}$$
 (6)

すなわち生成する共重合体中の Mi 成分の含有比 は単量体混合物中の Mi の混合比よりも常に高く なるが Q ≥ 1.1 であることが好ましい。

重合時間とともに残存している単量体混合物中の Niの混合比は次第に減少し、逆に Mjの混合比は次 無に増加する。したがって 重合初期に生成する共 重合体中の Ni 成分の含有比は高いが、重合時間 と共にその時点で生成する共重合体の Ni 成分の 含有比は減少する。逆に生成する共重合体中のNj 成分の含有比は重合の進行と共に次第に増加する。 このようにして得られる共重合体は組成の異なる まず単量体混合物を光透顕性の成形型に充収する。単量体混合物中の単量体相互の間の反応性比の関係は次の様になる。

一般に多元共富合反応において下記生長反応

の速度定数をKijとすれば、任意の単量体 Ki の 単量体 Ki に対する反応性比 Rijは

と定義される。同様に単量体 Mi に対する単量体 Mjの反応性比 Rjiは

と定義される。X元共重合にはX(X-/)個の反応 性比がある。また単量体 MiとNJ の混合比を (Ni/Nj) m とすると、このとき生成する共重合 体の単量体成分組成比(Ni/NJ) p は下記(4) 式で表 わされることが知られている。

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{p} = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m} = \frac{\text{Rij}(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+1}}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_{m+Rji}}$$
(4)

共重合体の配合物である。

またQ</(好ましくはQ≦0.9)であれば然に

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) p < (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}}) m$$
 (7)

となるから、Q>/の場合とは逆に、共取合体中の Mi 成分の含有比は単量体混合物中の Mi の混合比よりも常に小さくなる。

Qーノであれば

$$(\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_p = (\frac{\text{Mi}}{\text{Mj}})_m$$
 (8)

となり、単量体混合比と等しい組成を持った共産合体が生成し、共産合体は組成分布を示さない。 従って前記(5) 式における Q が / 以外の数 ( 好ましくは Q ≥ / /または Q ≤ 0.9 ) であって、この様な単量体混合物を透明管内に充填して外側から光を駆射するとき、外側から中心動方向に向けて重合が進行すれば反応性比の大きい単量体ほど外側へ偏った単量体組成分布が形成される。

例えば草豊体混合物が単量体  $M_1, M_2 \cdots M_X$  の X 種の単盤体より成っており、  $/ \le 1 \le j \le X$ である ような1およびjを選んだ時に前記(5)式におけるQが/よりも大きい数であれば共重合体中における N1 成分の量が最大または僅大である部分は い Nj成分の量が最大または低大である部分よりも先に重合した部分にある。すなわちこの場合に共重合体の組成分布を外側から中心方向に向けて調べた場合には、N1成分がまず最大または極大値に選し次に M2 成分、 N3 成分・・・と、 順に極大値が見られて、中心において Mx 成分が極大値をとることになる。

従って単量体  $N_1$ ,  $M_2$ ・・· $N_X$  の 重合体  $P_1$ ,  $P_2$ ・・· $P_X$  の 屈折率  $N_1$ ,  $N_2$ ・・· $N_X$  が 異なっていれば 半番 方向 に何らかの 屈折率分布が 得られる。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら系内の温度が富温又は低温であり、 光を照射することだけにより、二成分系において 前記(1)式の屈折率分布を有する合成樹脂光伝送体 を得ようとすると、その中心軸近くのみが(1)式の 屈折率分布を持っていて、周辺部に行くにつれて、 屈折率の勾配は緩やかとなってしまう。

ここで上記の屈折率分布が形成される機構について説明する。

例としてMMA(メテルメタクリレート)、VB(安息香酸ビニル)二成分系共量合( MMA/VB・ババ)において、転化率 Pの上昇に伴い析出別の上昇に存いが、重合体屈折率変化を新み共重合体の屈折率は一個折率ないが、重合体のでは、重合体のでは、重合を対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したもので、対したものでは、対したもので、対したものでは、対したものでは、対したものでは、対したものでは、対したものを対したものでは、対したものでは、対したものを対したものでは、対した。

#### (従来の問題点を解決する手段)

上記問題点を解決する本発明の要旨は、重合体 屈折率の異なる複数理の単量体において任意の単 量体 Mi の単量体 Mi に対する反応性比を Rij 単 量体 Mj の単量体 Mi に対する反応性比を Rjiと し、単量体 Mi と Mj の混合モル比を(Ni/Nj)m

しかし、最初のうちは、テジカルは反応系中を 容易に拡散し得るから、系全体で反応が進行し、 系の粘度は一様に増大する。 粘度が増大するにつ れてラジカルの拡散は遅くなり、ラジカルは内壁 近くで成長して高分子量の共宜合体となる。 共重 合体層は時間と共に厚くなり速に中心都まで図化 するようになる。

とすれば

$$\frac{\text{Rij}(\frac{\text{Ni}}{\text{Mj}})_{\text{m}} + /}{(\frac{\text{Mi}}{\text{Mi}})_{\text{m}} + \text{Rji}}$$

化抗性性 化二二氯甲烷医氯酚磺胺甲二烷 化二氯化氯

#### 特開昭 61-130904 (4)

徳のない均一な屈折率分布食合体を得ることがで きる。

本発明を実施するに当り、光照射は行なった方が好ましいが、無重合単独だけでも径全体に一様な屈折率分布を有する合成樹脂光伝送体を製造することができる。

また本発明において重合容器として、最も単量体 が存在性比の高い単量体すなわち、客路上に体 出する共重合体中に最も多く含まれている単量体 の重合体と同様又は親和性の良い合成樹脂製容器 を使用することが望ましい。このような材質の容 器を用いると親和性が良いため内験上には親和性 が悪い容器と比べて転化率の低い状態で共産合体 が折出するため周辺の臨折率が低下するので配折 事業が大きくなり限口数 NA が大きくなる。

本発明で使用する単量体としては、本発明者らの先行出顧時顧昭 50-1/723、特顧昭 55-53920、特顧昭 58-1/954、特顧昭 58-1/956 に列挙した単量体群を使用することができ、これら単量体の使用により凸レンズ作用を有

マーとなる単量体を Nil , 高屈折率 ポリマーとなる 単量体を Nil としてある。

これらの組合せの中から選んだ2種の単量体の組み合わせについて、その単量体反応性比、重合体の屈折率、上記Qの値が 1・1 以上または/ //・/ 以下になるような混合比の範囲を例示すると第 / 表の遊りである。

#### (発明の効果)

 する自己集束性光伝送体を製造することができる。一例として、二成分系単量体及合物を用いて本苑明を実施する場合の好適な単量体 M1, M2の例を以下の列記する。M1としてメタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸エチル・ステルスはこのサタクリル酸エチレン又はこれのでは、シャクロルスチレンとはこれの配合物。M2として、カーナフトエ酸ビニル・でクロルスチレン又はこれのの配合物。M2とアクロルスチレン又はこれのの配合物。M2とアクロルスチレン又はこれの配合物。M2とアクロルスチレン又はこれの配合物。

N1としてアクリル酸メチル・アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルまたはこれらと上記のメタクリル酸エステルの混合物。N2として上記の芳香族カルボン酸ビニル・スチレン又はこれらの混合物。

K1としてメタクリル酸メチル・メタクリロニ 火ル。 K2としてαーメチルスチレン。

上記のK1-K2の組み合わせの例は低屈折率ポリ

\_

5	4 4	T. P. P. C. T.	報告をの記述者	東西できる役争を本社の発展
	日報フェル		200	一切は存金した金融
		a0#7	7 + 7	
Ka	メタクリル回ってのみ	/80/	70657	<b>を報酬(2~4)</b>
	TA X S S S S S S S S S S S S S S S S S S	050	1.8917	
χs	メラクリル様フスニル	117	70157.	会集団(1~4.1)
χr	<b>開催</b> ださか	47	1.47	
3 <b>X</b>	安息指数ビュル	1.3	1.5775	全和間(10~41)
Vχ	メタクリル酸メチル	050	21687	1.4.1 BT
He	<b>ローメチルスチレン</b>	2/0	1.39	<b>天世 2.5 4 以上</b>
ТX	ABBRELIAN	233	133	1.14BT
T X	<b>ローナチルスチレン</b>	. 4/2	439	Au.stu.
¥,	アクリル扱メチル	#/0	1.4917	ロコを以下
Ka	メチレン	282	157	XHOSOME

を有し一切を閉じた重合管に消たし第/図に示す 装置によって光共重合する。

重合管/は隔室はを上下方向に貫いて設置され、 駆動機構まによって自転しつつ上下方向に一定選 度で移動する。福宝2の天井壁及び底壁には黄波 孔らが設けられてありこれらには内径を重合管! の外径とほぼ一致させたガイドチューブブ、フが 設定されており、このガイドチューブク、1内を 重合管!が移動する。ガイドチューブの腐宝内の 突出長さを調整することにより重合管/に対する 光照射範囲を重合管長さ方向一定長 8 K限定する 役目を果だす。隔盆2の内部は透光窓まを有する 隔壁によって恒温電 ZAと光源収存室 ZBとに仕切 られており、位温室 JAを賞遊移動する重合管 / K対し、光源収容室内の光顔ランプ!Oからの光 束が透光窓よを通して限封されるようになってい る。位益宝 JAの一方の何壁にはエアコン装度 / 3 が送気管 / 4 と吸気管 / 3 とを介して接続さ れており、位温宝』A内から吸気管/よで回収さ れた後エアコン装置!まで一定温度に制御された

周辺から一様な屈折率勾配となる共重合体層が時間と共に中心まで形成されて行くので、二成分系においても屈折率分布が全体的に一様な合成樹脂 先伝送体を製造することが可能となる。

そして征全体に一様な屈折率分布が形成される 為関口数 NA も大きくなる。これを更に無矩伸し てファイバー化すると NA の大きい光集束性光学 繊維を得ることができる。

更に三成分以上の系においても、本苑明を適用すれば同様な効果が得られるので、何えば従来法では系全体に一様な屈折率分布が得られない組成においても一様な屈折率分布を形成させることが可能となる。 言い集えれば本発明方法によれば組成以外の方法で屈折率分布をコントロールするごごができ、それだけ組成の選択範囲が拡大する。

#### 〔発明の実施例〕

まず、所定量の単量体 K1, K2, K5・・・・を混合 しこれに所定量の重合開始刻(例えば過酸化ペン ソイル (BPO)、ペンソインメチルエーデルなど) を溶解し、これを所定の内径(たとえば約 2.9 mm)

気体が送気管/4を返じて恒温室 3A 内に送り込まれ、これにより光照射範囲において重合管/を取り囲む雰囲気が常時40℃以上の一定温度に保持される。

上記装置において重合管/は恒温室 2Aを選して上方から下方に向けて一定速度で送られ、これにより管/内の単量体混合物は下端から漸進的に加熱および光照射を受ける。共量合は重合管/の座部よりおこる。

型合化よって体験が収縮するが、 重合管の上部にある重合していない部分から単量体混合物が常に供給されるので重合体内部に空隙が生じることはない。 重合管 / の移動とともに重合する部分はは常に上部に移動し、単に重合管 4 内の単量体に合物がすべて関化する。加熱および照射開始してから所定時間たとえば的 / の時間後に重合管 4 を接置より取り外し、たとえば 8 0 ℃に 2 4 時間加熱して残存単量体をできるだけ重合させておく。

ついで、共重合体ロッドを取り出す。ロッドは耐 器の部分を除き、ロッド全体に亘って屈折率分布

定数Aは一定値を示す。

上記実施例では加熱と光限射を併用しているが 光級ランプ / 0 Kよる重合管 4 への光照射を省略 して加熱のみでもよい。

次に第2図に原理を示した熱延伸整度によって延伸する。すなわち上記の合成樹脂ロッドを速度V1フォーム2/として支持部材22に接着し速度V1(mm/sec)で降下させ、一定速度 Td の定温加熱器33の間を運過させ、下方のドライブロール。V2/V1が延伸率となる。得られた合成樹脂光学級組25を切断研磨して、発音さいのの開発を下り、そのとまた、合成樹脂光学の開発を下りなる。などでは、そのよりも328Aの現底をでする。機構の長さと対出する光の強度の関係から伝送損失を求める。 数値 変換

次に本発明の無動例について説明する。 実施 (無数例/)

# ・ 実施 ( 鉄袋 例 2 )

A XMR, VPACを # 対 / の を 比で混合し、 重合開始 削として 0.5 Wt # の BPOを 溶解し、 これを 内径 7 型のパイレックスガラス重合管 化 満たした。 今回は 常外線照射を 行なわず、 熱重合のみ によって 共重合させた。 但 温室 2A 内の 通度は 6 0 ℃、 室合時間は 2 0 時間 その他の条件は 経験例 / と 同様である。

得られた合成樹脂光伝遊体の屈折率分布を第4 図に示す。系内の温度を60℃にすることにより、 (1) 式に相当する屈折率分布を有する領域を拡大することができた。ただし、ペイレックスガラス等は単量体反応性比の高いMMAと親和性が悪いため、管内で折出した MMAを多く合む共重合体がなかなかま合管中に折出せず、ある程度集合した上で折出するため、周辺の屈折率が上昇するので屈折率を生は小さくなった。

#### | 現施 ( <del>試験</del> 例 3 )

MMA, VPAC を 8 対 / の 立 比で混合し、 図合開 始剤として 0.5 mt % の BPO を 溶解し、 これを内径

遮光板の間隔は70年、紫外朝ランプ/0から重合管/までの距離は/0㎝、重合管回転遊皮は 40mm、ランプ上昇速度は0.3mm/ninとして恒温 密 2A内の温度を30℃,50℃,60℃一定の三種類 の場合において実験した。

三種類の温度条件によって得られた合成樹脂光 伝送体の屈折率分布を干砂膜機関により預定する と第3 図のようになる。ここで接触は中心軸の屈 折率からの屈折率蓋、機動は規格化された半径で ある。第3 図から明らかなように、系内の温度を あくするにつれて、(1)式に相当する一様な屈折率 分布を示す優壊がほぼ径全体に広がることがわか る。

/ 4.3 mm のアクリル樹脂製の重合管に満たした。 今回も常外線照射を行なわず、熱重合のみによっ て共重合させた。 復壽室 2 A 内の温度は 4 0 ℃、 を施 重合時間は 2 4 時間、その他の条件は試験例 / と 同様である。

得られた合成樹脂光伝送体の屈折率分布を第3 図に示す。系内の湿度を60℃と高にとにより、径全体に(1)式に相当する屈折率を分布を得ることができた。しかも単量体反応性比の高いMMAと同一材質の重合管を使用したので、MMAと 製和性が良いため内壁上には緩和性が悪いベイレックスガラス管の場合に比べて転化率の低い状態で共享体が析出し、周辺の屈折率が低下したので、短折率差が大きくなった。従って関ロ数 NA は0.22 に対 おりも高い値が得られた。

#### 図面の簡単な説明

第/図は本発明を実施する複数の一例を示す故 断面図、第2図は第/図の装置で符られる母材ロッドを無延伸して屈折率分布型光学機維を成形す る工程を示す磁断面図、第3図、第4図、第5図 は本男明方法で得られた光伝送体における半医方向の屈折率分布状態の程々の例を示すグラフ、第 6回は従来方法による光伝送体の屈折率分布状態 を示すグラフである。

/・・・食合管 2・・・隔室 2点・・・恒温室

ム・・・音楽月 フ・・・ガイドチューブ

8・・・透光窓 10・・・光源ランプ

/3・・・エアコン装置 /4・・・送気管

/5・・・吸気管

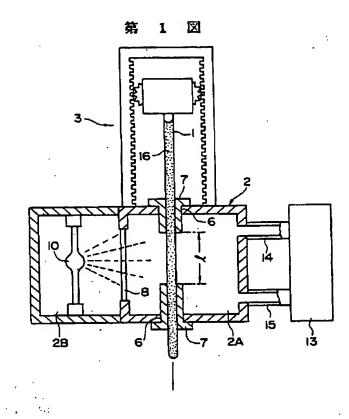
特許出額人 日本板硝子株式会社

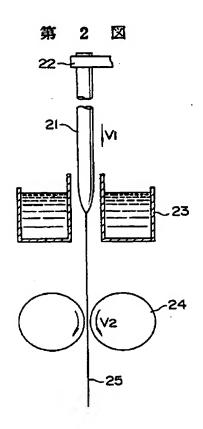
नि

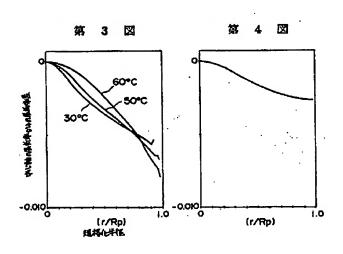
大塚 保 法

代理人 弁理士 大 野 精

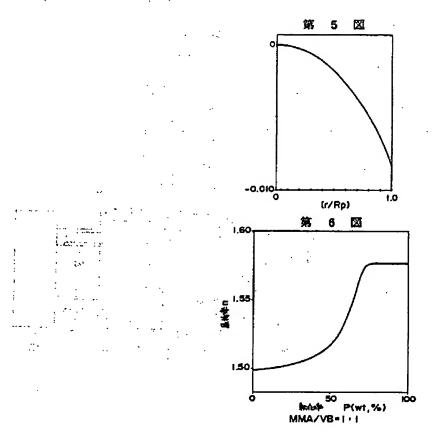








#### 特開昭61~130904(8)



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

tects in the images include but are not limited to the items checked:
M BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.